

6/1/01

L52 ANSWER 2 OF 25 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 1998:210674 HCAPLUS

DN 128:271810

TI Anticlogging ink-jet inks and their printing method

IN Fukuta, Mamoru; Mikami, Takeshi; Minabe, Jiro; Suwabe, Kyoji

PA Fuji Xerox Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 15 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C09D011-10

ICS B41J002-01; B41M005-00; C09D011-02

CC 42-12 (Coatings, Inks, and Related Products)

Section cross-reference(s): 74

FAN.CNT 2

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10088056	A2	19980407	JP 1996-265308	19960912 <--
	US 6075085	A	20000613	US 1997-925391	19970908
PRAI	JP 1996-242395	A	19960912		
	JP 1996-265308	A	19960912		

AB Title aq. inks, giving prints with high optical d., contain colorants and .gtoreq.3 different kinds of fine resin particles. An aq. ink contg. 20% (based on total solids) a pigment, G 45 (silicone-modified acrylic resin), Lumiflon FE 3000, and A 215G (carboxylated modified polyester) gave 0.9-mg/cm2 prints with optical d. of 1.4 and showing good smudge and water resistance.

ST optical d ink resin particle blend; jet printing ink resin particle blend; anticlogging aq ink resin particle blend; smudge resistance ink resin particle blend; water resistance ink resin particle blend

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88056

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00		C 0 9 D 11/02	
C 0 9 D 11/02		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-265308

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月12日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 福田 譲

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 三神 武

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 三鍋 治郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録液及び画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高い画像濃度を有し、記録紙上での滲みや浸透のない耐水性に優れた画像を提供することが可能で、且つ吐出安定性に優れた記録液を提供する。

【解決手段】 顔料、水溶性染料のような着色剤、水及び3種類の樹脂微粒子を含有する。このうち、1種類以上がフルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子のような非架橋性樹脂微粒子であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤、水及び 3 種類以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とする記録液。

【請求項 2】 非架橋性の樹脂微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の記録液。

【請求項 3】 前記非架橋性の樹脂微粒子がフッ素系樹脂微粒子であることを特徴とする請求項 2 に記載の記録液。

【請求項 4】 前記フッ素系樹脂微粒子がフルオロオレフィン単位を有することを特徴とする請求項 3 に記載の記録液。

【請求項 5】 前記各々の樹脂微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1、2、3 及び 4 のいずれか 1 項に記載の記録液。

【請求項 6】 前記樹脂微粒子の合計含有率が 10～95 重量%であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 及び 5 のいずれか 1 項に記載の記録液。

【請求項 7】 4 種類以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 及び 6 のいずれか 1 項に記載の記録液。

【請求項 8】 前記着色剤が顔料であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 及び 7 のいずれか 1 項に記載の記録液。

【請求項 9】 前記顔料の含有率が 1～50 重量%であることを特徴とする請求項 8 に記載の記録液。

【請求項 10】 前記着色剤が染料であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 及び 7 のいずれか 1 項に記載の記録液。

【請求項 11】 前記染料の含有率が 0.2～40 重量%であることを特徴とする請求項 10 に記載の記録液。

【請求項 12】 記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に記録を行う画像記録方法において、該記録液として請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 及び 11 のいずれか 1 項に記載の記録液を用いることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 13】 記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に記録を行う画像記録方法において、該記録液として、水、着色剤及び 4 種類以上の樹脂微粒子を含有する記録液を用いることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 14】 前記記録体が普通紙であることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の画像記録方法。

【請求項 15】 記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に記録を行う画像記録方法において、該記録液として、水、着色剤及び 4 種類以上の樹脂微粒子を含有する記録液を用い、且つ該記録体として普通紙を用いることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は記録液及び画像記録

方法に関し、さらに詳細には、着色剤、水及び樹脂微粒子を含有する記録液、並びにそれを使用した画像記録方法に関する。

【0002】

05 【従来の技術】 コンピューター等の情報機器の出力装置として、最近ランニングコストが安く且つカラー化が容易な方式として、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に記録を行う画像記録方法であるインクジェット方式が注目されている。インクジェットプリンタ用の記録液としては、従来、水と染料を主成分とする染料水溶液が使用されてきたが、ノズルから飛ばされた記録液が記録紙に付着したときに、記録液が記録紙で滲み、これにより飛翔時に形成した記録液滴粒よりも著しく大きなドットになってしまったり、記録された画像の濃度が低く、画質が低いという問題があった。また、記録された画像の耐水性が低いため、水により容易に画像が滲んだり、画像が流れるという問題があった。さらに、耐光性が低く、太陽光等の光の照射により容易に画像が退色するという問題があった。

20 【0003】 従来、インクジェットプリンタ用の記録液では染料水溶液のこれらの問題を解決するために、造膜性の樹脂微粒子を記録液に添加する技術が提案されている。例えば、樹脂微粒子としてラテックスが添加された記録液が特公昭 60-32663 号公報に、カルボキシル基とノニオン親水性基を有する水分散性樹脂が添加された記録液が特開平 5-239392 号公報に、非架橋構造のビニル系高分子が添加された記録液が特開平 5-255628 号公報に、及びイオン性基を有するポリエステル粒子が添加された記録液が特開平 6-340835 号公報にそれぞれ開示されている。また、ポリエステル等の樹脂微粒子と架橋剤とが配合された記録液の該樹脂を記録体上で架橋させる技術が特公平 7-47355 号公報に開示されている。

【0004】

35 【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の公報に開示されている記録液では、いずれも、記録ヘッドの吐出口部分において、空気との接触による記録液中水分の蒸発に伴い樹脂微粒子の造膜が開始され、目詰まりが発生するため、記録液を安定して吐出することは不可能であった。また、これらの記録液は、記録紙繊維への毛細管現象による記録液の滲みを完全に防ぐことはできず、高画質画像を提供することは不可能であった。さらに、これらの記録液は、記録紙内部への浸透を完全に防ぐことができず、高濃度画像化と高画質化に限界があった。また、耐水性についても同様に限界があった。さらに、上記従来開示の記録液を、吐出口での目詰まりを回避するために、水で希釈すると、希釈前と比べて、同一体積の液滴中に含まれる樹脂微粒子の含有量、即ち、画像形成に寄与する樹脂固形分含有量が減少し、画像濃度が著しく低下し、高画質な画像を提供することが不可能であ

った。即ち、従来開示の記録液では、樹脂微粒子の高含有量化（樹脂固形分の高含有量化）による高画像濃度で高画質の画像を提供することと吐出口での目詰まりを回避することとの両立は不可能であった。

【0005】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、高い画像濃度を有し、記録紙上での滲みや浸透のない耐水性に優れた画像を提供することが可能で、且つ吐出安定性に優れた記録液を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該記録液を用いた画像記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成可能な本発明の記録液は、着色剤、水及び3種類以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とする。

【0007】また、本発明は、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に記録を行う画像記録方法において、上記の記録液を用いることを特徴とする。

【0008】以上のような記録液が、樹脂微粒子の高含有量化（樹脂固形分の高含有量化）による高画像濃度の達成と記録ヘッドの吐出口での目詰まり回避との両立を可能にする理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推論する。

【0009】記録液中に3種類以上の異なる樹脂微粒子が含まれると、記録液中で、ある樹脂微粒子の周囲（最近接配位位置）にこの樹脂微粒子と同種の樹脂微粒子が存在する確率が3分の1以下に減少する。これにより同種樹脂微粒子同士の接近及び衝突確率が減少し、同種樹脂微粒子同士の接近から衝突、融着を経て、造膜に至る一連のプロセスが阻害され（配位効果）、目詰まりが防止される。

【0010】また、記録液中に同種樹脂微粒子のみが存在する場合より、異種樹脂微粒子が存在する場合の方が粒子間引力が働きにくくなる（反発力が働き易くなる）ので、互いに樹脂微粒子の接近が妨げられ、樹脂微粒子同士の衝突確率が減少し（粒子間反発力効果）、このため上記と同様樹脂微粒子同士の接近から衝突、融着を経て、造膜に至る一連のプロセスが阻害され（配位効果）、目詰まりが防止される。

【0011】さらに、目詰まり防止に関しては、同種微粒子間の粒径及び形状等の差より異種微粒子間の粒径及び形状等の差の方が大きいと考えられ、ある樹脂微粒子の周囲に、この樹脂微粒子の粒径、形状等と大きく異なる粒径、形状等を有する異種の樹脂微粒子が存在することによって、同程度の粒径、形状等を有する微粒子のみが存在する場合と比べて、同種、異種の樹脂微粒子同士の接近が妨害され（幾何構造効果）、上記と同様に目詰まりが防止されるとも考えられる。

【0012】本発明において、上記総合効果により樹脂微粒子同士の接近が顕著に抑制されるので、該記録液中に含まれる樹脂微粒子の総合含有率を上げることがで

き、ひいては一滴の液滴中の樹脂微粒子の含有量を増やすことができ、高画像濃度の画像を形成することが可能になる。

【0013】そして、これら3種類以上の樹脂微粒子の膜化が並行して進行し、紙等の記録体上での記録液の滲みや浸透が防止され、樹脂とその中に閉じ込められた着色剤とからなる、高画像濃度で且つ高い耐水性の画像を記録体上に形成することが可能になる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

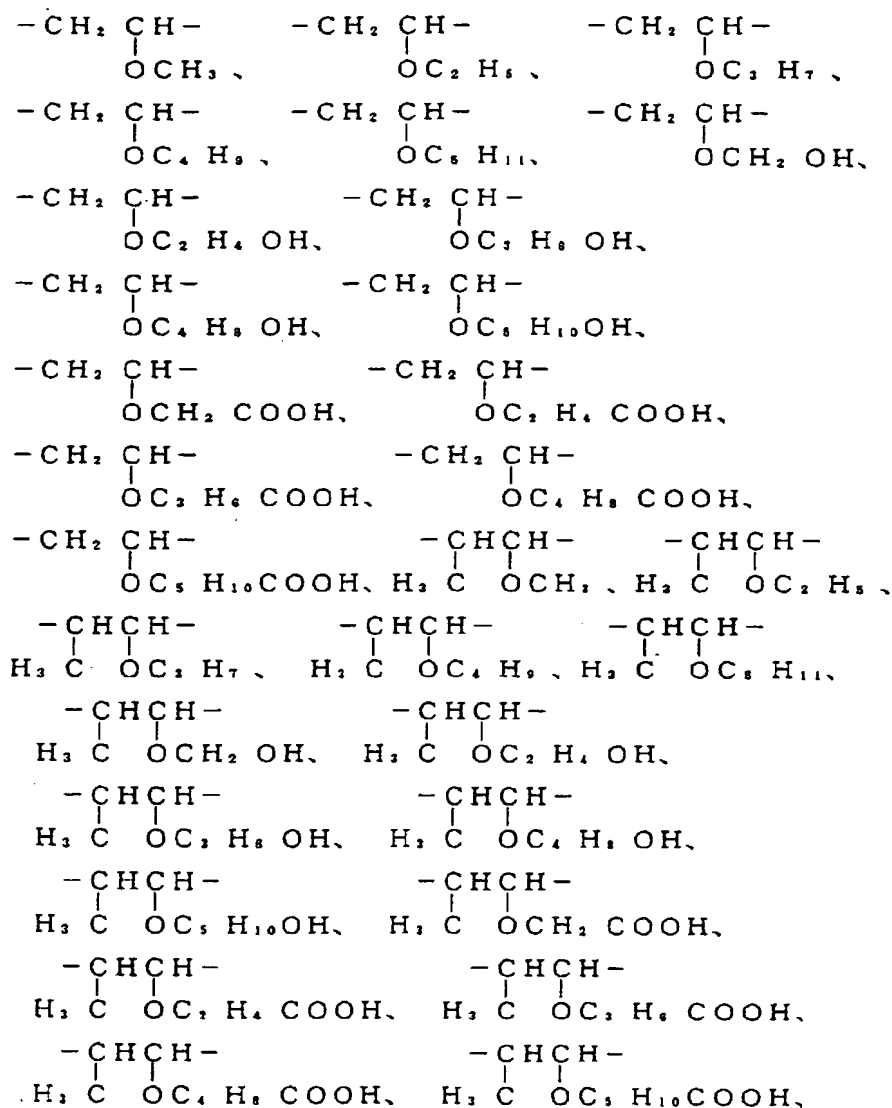
【0015】本発明の記録液は、水、着色剤、及び3種類以上の樹脂微粒子を含有する。本発明に用いる樹脂微粒子としては、非架橋性樹脂微粒子、自己架橋性樹脂微粒子、及び架橋剤的作用により架橋する樹脂微粒子を使用することができ、具体的には、フッ素系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、酢酸ビニル系樹脂微粒子、塩化ビニル系樹脂微粒子、スチレン-ブタジエン重合体系樹脂微粒子、ポリウレタン系樹脂系樹脂微粒子、ポリスチレン系樹脂微粒子、酢酸ビニル-アクリル共重合体系樹脂微粒子、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体系樹脂微粒子、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、エポキシ樹脂系樹脂微粒子、ポリアミド樹脂系樹脂微粒子、シリコン系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子及びアクリルシリコン系樹脂微粒子等の樹脂微粒子を用いることができる。本発明において、自己架橋性の樹脂とは、架橋剤的作用ではなく、該樹脂の主鎖及び／又は側鎖に組み込まれた官能基の反応性により、架橋する樹脂をいう。

【0016】本発明では、各樹脂による膜形成プロセスに時間的な差を生じさせると共に組成的な相違により膜を形成しにくくさせ、これにより目詰まり、即ち、記録ヘッド吐出部での膜形成を防止するという観点から、記録液中に含まれる3種類以上の樹脂微粒子のうち、少なくとも1種類が非架橋性の樹脂微粒子であることが好ましい。また、列挙された非架橋性の樹脂微粒子の中では、造膜性（画像形成性）に優れ、且つ高撥水性、高耐水性、高耐候性を備えて、高耐水性で高画像濃度の画像形成に有用であることから、フッ素系樹脂微粒子が好ましい。フッ素系樹脂微粒子としては、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子が好ましく、中でも、フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子が特に好ましい。

【0017】ここでフルオロオレフィン単位の例は、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CFCF_2-$ 等が挙げられる。一方、ビニルエーテル単位の例は、以下のようなものを挙げるができる。

【0018】

【化1】



【0019】フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子としては、上記フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位が交互に組み合わされた交互共重合体が好ましい。

【0020】本発明の記録液は、3種類以上の樹脂微粒子を含有すればよく、これにより樹脂固形分高含有量化による高画像濃度化、高画質化と目詰まり回避との両立を十分に達成し得るが、4種類以上の樹脂微粒子を含有することにより、前述した最近接配位位置に同種樹脂微粒子の存在する確率が一層低下し（配位効果の促進）、また粒子間引力が一層働きにくくなる等のため、目詰まりの発生がより効果的に防止される。記録液に含まれる樹脂微粒子の種類の上限値は特にないが、各樹脂微粒子の形状、大きさが一定で、且つその形状を球形と仮定し

た場合、粒子を最密充填した時の最近接粒子数（配位数）、即ち、ある粒子と接触状態で存在する粒子の数は12となる。従って、樹脂微粒子の種類の上限の最適値は12と考えられ、さらに確率的な振れの幅を考慮すれば、樹脂微粒子の種類の上限は18種類（12種類+6種類）とすることが好ましい。以上より、本発明における記録液中に含有される樹脂微粒子の種類は、配位効果による同種樹脂微粒子同士の接近及び衝突確率減少の観点からは、好ましくは3種類以上18種類以下であり、より好ましくは4種類以上12種類以下である。なお、本発明では、樹脂を構成するモノマーが同じであっても、変性の仕方等の違いにより樹脂微粒子又はその分散液の特性、即ち、最低成膜温度、ガラス転位点、イオン性、pH、重量平均分子量及び平均粒子径等のいずれか1つ以上が異なれば別の種類の樹脂微粒子と考える。

【0021】本発明に用いる各脂微粒子の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。樹脂微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満だと造膜性が悪く、また $5\mu\text{m}$ を超えると光学濃度（画像濃度）が低下する。

【0022】また、本発明において、樹脂微粒子の合計含有率（樹脂微粒子固形分の合計含有率）は、記録液の全量に対して $10\sim 95$ 重量%であることが好ましく、 $15\sim 90$ 重量%の範囲であることがより好ましく、 $20\sim 80$ 重量%の範囲であることがさらに好ましい。樹脂微粒子の合計含有率が 10 重量%未満になると画像の光学濃度が低くなり、また 95 重量%を超えると吐出安定性が低下する懸念がある。また、記録液に含まれる各樹脂微粒子の含有割合は、所望の特性を最大限に実現するため適宜に選択されるが、 n 種類（ $n:3$ 以上の正の整数）の樹脂微粒子を混合した場合、記録液中の樹脂微粒子の固形分量の全合計を W 重量部とすると、記録液中のそれぞれの樹脂微粒子の固形分量は $2W/n$ 重量部から $0.1W/n$ 重量部までの範囲にあることが好ましい。この範囲より多くても少なくとも、複数の異種樹脂微粒子の共存による目詰まり防止効果が低下する場合がある。また、記録液に含まれる樹脂微粒子の内、非架橋性の樹脂微粒子の含有割合は、その一種類につき上記と同様に $2W/n$ 重量部から $0.1W/n$ 重量部までの範囲にあることが好ましいが、さらに、 $2W/n$ 重量部から $0.3W/n$ 重量部までの範囲にあることがより好ましい。該含有割合が $2W/n$ 重量部より多くなると上記のように複数の異種樹脂微粒子の共存による目詰まり防止効果が低下し、 $0.3W/n$ 重量部より少なくなると目詰まり防止効果の低下とともに耐水性などが低下する懸念がある。

【0023】本発明において、着色剤としては、主溶媒である水との親和性がよいもの、均一分散性が良好なものが使用でき、具体的には、顔料、水溶性染料、分散染料が用いられる。

【0024】本発明に用いることのできる顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、白黒用としては、ファーンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック1）等の有機顔料が挙げられる。さらに、カラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42、53、55、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C. I. ピグメントバイオレット1、3、5:1、16、19、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16等の顔料がある。

記録液中に含まれる顔料の含有率は、 $1\sim 50$ 重量%が好ましいが、 $1.5\sim 40$ 重量%がより好ましい。これらの顔料をより均一に分散するためには、場合によってボールミル等で分散処理してもよい。

【0025】本発明に用いることのできる水溶性染料としては、直接染料、酸性染料等が挙げられ、例えば、C. I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199、C. I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101、C. I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、144、161、163、C. I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、201、202、244、251、280、C. I. アシッドブラック7、24、29、48、C. I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、C. I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、44、49、50、61、110、174、218、C. I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、80、106、112、120、205、230、271、280等が挙げられるが、これらに限定されない。記録液に含まれるこれらの染料の含有率は、染料の種類、溶媒成分の種類、記録液に対して要求されている特性等に依存して決定されるが、一般には、 $0.2\sim 40$ 重量%、好ましくは $0.5\sim 30$ 重量%の範囲が良い。

【0026】本発明に用いる水には、イオン交換水、超純水、蒸留水、限外濾過水を使用することが好ましい。

【0027】その他、必要に応じて、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等のpH調節剤、防カビ、防腐、防錆等の目的で安息香酸、ジクロフェン、ヘキサクロフェン、ソルビン酸等を記録液に添加してもよい。さらに必要に応じて、エチレングリコール、グリセリン等の各種一般添加剤を記録液に加えてもよい。本発明の記録液は、記録液の液滴をヘッドから吐出させて紙等の記録体上に記録を行なう画像記録方法に使用することができる。

【0028】また、本発明の記録液はインクジェット記録のみならず、静電吸引方式の画像記録、筆記具等に適宜使用可能である。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明

する。

【実施例 1】記録液は以下のようにして作成した。水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15 : 3）分散液（固形分 = 35 %）22 重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 50 %、旭硝子社製、商品名：FE-3000）21 重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1 ~ 0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 45 %、三洋化成工業社製、商品名：G-45）23 重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1 ~ 0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 30 %、高松油脂社製、商品名：A-215G）34 重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 10 μ m のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度 { = 顔料固形分 \times 100 / 記録液（液体）全量 } が 8 重量 %、固形分中顔料（着色剤）濃度 { = 顔料固形分 \times 100 / （顔料固形分 + 樹脂微粒子固形分合計） } が 20 重量 %、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度 { = 樹脂微粒子固形分合計 \times 100 / 記録液全量 } が 31 重量 % の記録液を得た。

【0030】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 という高い値であった。

【0031】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0032】一方、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性の評価を次のように行った。内径 1.5 mm の注射器の先に内径 180 μ m の標準注射針（岩下エンジニアリング製）をセットし、この注射器の中に記録液を 10 ml 吸入した。次いで、注射器の上部を密閉し注射針からの記録液の滴下を停止させた状態にして、放置した。所定時間経過後、上部を開放し、記録液が継続して注射針から滴下可能かどうかを調べた。この操作を、放置の所定時間を少しずつ延長しながら繰り返し、注射針から記録液が滴下可能であった最長放置時間を目詰まり発生までの余裕時間とした。このようにして測定した本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は 50 秒と長いものであった。

【0033】次に、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施し

た。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0034】さらに、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

【実施例 2】水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15 : 3）分散液（固形分 = 35 %）22 重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 50 %、旭硝子社製、商品名：FE-3000）20 重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 48.5 %、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）20 重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1 ~ 0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分 = 25 %、高松油脂社製、商品名：A-115G、pH 及びガラス転位点が A-215G と異なる）39 重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 10 μ m のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が 7 重量 %、固形分中顔料（着色剤）濃度が 20 重量 %、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が 29 重量 % の記録液を得た。

【0035】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 という高い値であった。

【0036】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0037】次に、実施例 1 と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は 50 秒と長いものであった。

【0038】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観

察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0039】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（実施例3）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35％）23重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液

（固形分＝50％、旭硝子社製、商品名：FE-3000）16重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝45％、三洋化成工業社製、商品名：G-45）18重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝30％、高松油脂社製、商品名：A-215G）27重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝48.5％、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）17重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が8重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が32重量％の記録液を得た。

【0040】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値であった。

【0041】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0042】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は100秒と長いものであった。

【0043】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観

察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0044】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（実施例4）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35％）20重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液

（固形分＝50％、旭硝子社製、商品名：FE-3000）14重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝48.5％、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）15重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝30％、高松油脂社製、商品名：A-215G）23重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝25％、高松油脂社製、商品名：A-115G）28重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が28重量％の記録液を得た。

【0045】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.5という高い値であった。

【0046】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0047】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は105秒と長いものであった。

【0048】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観

察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0049】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（実施例5）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35％）20重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝45％、三洋化成工業社製、商品名：G-45）15重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝48.5％、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）14重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝30％、高松油脂社製、商品名：A-215G）23重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝25％、高松油脂社製、商品名：A-115G）28重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が28重量％の記録液を得た。

【0050】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4という高い値であった。

【0051】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0052】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は90秒と長いものであった。

【0053】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドッ

トであることがわかった。

【0054】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（実施例6）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35％）21重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液

（固形分＝50％、旭硝子社製、商品名：FE-3000）12重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝45％、三洋化成工業社製、商品名：G-45）13重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝30％、高松油脂社製、商品名：A-215G）19重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝25％、高松油脂社製、商品名：A-115G）23重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝48.5％、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335）12重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が29重量％の記録液を得た。

【0055】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値であった。

【0056】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0057】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は135秒と長いものであった。

【0058】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に

吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0059】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(実施例7) 水系銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー15:3)分散液(固形分=35%) 21重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子(平均粒子径: 0.15 μ m)を含む樹脂分散液

(固形分=50%、旭硝子社製、商品名: FE-3000) 10重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=45%、三洋化成工業社製、商品名: G-45) 11重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=30%、高松油脂社製、商品名: A-215G) 16重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=25%、高松油脂社製、商品名: A-115G) 19重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子(平均粒子径: 0.19 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=48.5%、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名: SN-335) 10重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂微粒子(平均粒子径=0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=35%、三洋化成工業社製、商品名: SW-135) 14重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料(着色剤)濃度が7重量%、固形分中顔料(着色剤)濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が29重量%の記録液を得た。

【0060】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値であった。

【0061】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0062】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は170秒と長いものであった。

50 【0063】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーペ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0064】引き続き、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

(実施例8) 水系銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー15:3)分散液(固形分=35%) 20重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子(平均粒子径: 0.15 μ m)を含む樹脂分散液

(固形分=50%、旭硝子社製、商品名: FE-3000) 7重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=45%、三洋化成工業社製、商品名: G-45) 8重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=30%、高松油脂社製、商品名: A-215G) 12重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=25%、高松油脂社製、商品名: A-115G) 14重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: 0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=30%、高松油脂社製、商品名: A-515G、A-215G及びA-115GとはpH及びガラス転位点が異なる) 12重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子(平均粒子径: 0.19 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=48.5%、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名: SN-335) 7重量部と、水及びアクリル酸エステル-シリコン共重合体樹脂微粒子(平均粒子径: 0.16 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=38.8%、昭和高分子社製、商品名: ROY-6312) 9重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂微粒子(平均粒子径=0.1~0.2 μ m)を含む樹脂分散液(固形分=35%、三洋化成工業社製、商品名: SW-135) 10重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルター

にてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が28重量%の記録液を得た。

【0065】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値であった。

【0066】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0067】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は195秒と長いものであった。

【0068】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーベ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0069】引き続いて、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（実施例9）フタロシアニン系染料（アシッドブルー9）水溶液（固形分＝10%）48重量部に水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15μm）を含む樹脂分散液（固形分＝50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）6重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分＝45%、三洋化成工業社製、商品名：G-45）7重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分＝30%、高松油脂社製、商品名：A-215G）11重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分＝25%、高松油脂社製、商品名：A-115G）13重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径：0.19μm）を含む樹脂分散液（固形分＝48.5%、住化エイビーエ

ス・ラテックス社製、商品名：SN-335）7重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂微粒子（平均粒子径＝0.1～0.2μm）を含む樹脂分散液（固形分＝35%、三洋化成工業社製、商品名：SW-135）9重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中染料（着色剤）濃度が5重量%、固形分中染料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が19重量%の記録液を得た。

【0070】このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上に塗布乾燥膜からなるベタ画像を得た。そして、得られた画像の光学濃度を画像表面側から測定した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4という高い値であった。

【0071】また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0072】次に、実施例1と同様の方式にて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、本方式での記録液の目詰まり発生までの余裕時間は180秒と長いものであった。

【0073】さらに、市販のインクジェットプリンターを用いて、この記録液の普通紙上への印字テストを実施した。その結果、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することができた。このようにして印字されたサンプルの印字ドットを拡大ルーベ及び光学顕微鏡により観察したところ、ドット周辺部での滲みのない鮮明なドットであることがわかった。

【0074】引き続いて、上記バーコーターによるベタ画像及びプリンターによる印字サンプルに水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広かりは認められず、本実施例に係る記録液が耐水性の高いものであることがわかった。

（比較例1）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35%）26重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15μm）を含む樹脂分散液（固形分＝50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）74重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が9重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が37重量%の記録液を得た。

【0075】このようにして作製した記録液について、

実施例 1～9 と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 であったが、目詰まり発生までの余裕時間は 8 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0076】また、この記録液を蒸留水で 4 倍に希釈（記録液：水＝ $1:3$ ）したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.4 と低いものであった。

（比較例 2）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15：3）分散液（固形分＝ 35% ） 24 重量部と、水及びシリコン変性アクリル樹脂微粒子（平均粒子径： $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）を含む樹脂分散液（固形分＝ 45% 、三洋化成工業社製、商品名：G-45） 76 重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が 9 重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が 20 重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が 34 重量％の記録液を得た。

【0077】このようにして作製した記録液について、実施例 1～9 と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.3 であり、また、目詰まり発生までの余裕時間は 10 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0078】また、この記録液を蒸留水で 4 倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.4 と低いものであった。

（比較例 3）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15：3）分散液（固形分＝ 35% ） 18 重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径： $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）を含む樹脂分散液（固形分＝ 30% 、高松油脂社製、商品名：A-215G） 82 重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗

大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が 6 重量％、固形分中顔料（着色剤）濃度が 20 重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が 25 重量％の記録液を得た。

05 【0079】このようにして作製した記録液について、実施例 1～9 と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液
10 量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.2 であり、また、目詰まり発生までの余裕時間は 10 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。
15

【0080】また、この記録液を蒸留水で 4 倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.4
20 と低いものであった。

（比較例 4）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15：3）分散液（固形分＝ 35% ） 26 重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子（平均粒子径： $0.19\text{ }\mu\text{m}$ ）を含む樹脂分散液（固形分＝ 48.5% 、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名：SN-335） 74 重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が 9 重量
25 ％、固形分中顔料（着色剤）濃度が 20 重量％、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が 36 重量％の記録液を得た。
30

【0081】このようにして作製した記録液について、実施例 1～9 と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液
35 量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 であったが、目詰まり発生までの余裕時間は 8 秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。
40

【0082】また、この記録液を蒸留水で 4 倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.4
45 と低いものであった。

（比較例 5）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー 15：3）分散液（固形分＝ 35% ） 15 重量部
50

と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝25%、高松油脂社製、商品名：A-115G）85重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が5重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が21重量%の記録液を得た。

【0083】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.2であり、また、目詰まり発生までの余裕時間は10秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0084】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.4と低いものであった。

（比較例6）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35%）20重量部と、水及びメトキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂微粒子（平均粒子径＝0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝35%、三洋化成工業社製、商品名：SW-135）80重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が28重量%の記録液を得た。

【0085】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4であったが、目詰まり発生までの余裕時間は7秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0086】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能

になったが、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.5と低いものであった。

（比較例7）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35%）21重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）30重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝30%、高松油脂社製、商品名：A-215G）49重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が30重量%の記録液を得た。

【0087】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4であったが、目詰まり発生までの余裕時間は20秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0088】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積1 cm^2 当たり0.9 mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.4と低いものであった。

（比較例8）水系銅フタロシアニン系顔料（ピグメントブルー15：3）分散液（固形分＝35%）19重量部と、水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子（平均粒子径：0.15 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝50%、旭硝子社製、商品名：FE-3000）30重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子（平均粒子径：0.1～0.2 μ m）を含む樹脂分散液（固形分＝25%、高松油脂社製、商品名：A-115G）54重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10 μ mのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料（着色剤）濃度が7重量%、固形分中顔料（着色剤）濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が27重量

%の記録液を得た。

【0089】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4であったが、目詰まり発生までの余裕時間は20秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0090】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.4と低いものであった。

(比較例9) 水系銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー15:3)分散液(固形分=35%)21重量部と、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子(平均粒子径:0.19μm)を含む樹脂分散液(固形分=48.5%、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名:SN-335)30重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径:0.1~0.2μm)を含む樹脂分散液(固形分=30%、高松油脂社製、商品名:A-215G)49重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料(着色剤)濃度が7重量%、固形分中顔料(着色剤)濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が29重量%の記録液を得た。

【0091】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4であったが、目詰まり発生までの余裕時間は18秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0092】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.4と低いものであった。

(比較例10) 水系銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー15:3)分散液(固形分=35%)19重量

部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径:0.1~0.2μm)を含む樹脂分散液(固形分=30%、高松油脂社製、商品名:A-215G)30重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径:0.1~0.2μm)を含む樹脂分散液(固形分=25%、高松油脂社製、商品名:A-115G)54重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中顔料(着色剤)濃度が7重量%、固形分中顔料(着色剤)濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が27重量%の記録液を得た。

【0093】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.3であり、また、目詰まり発生までの余裕時間は20秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0094】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は0.3と低いものであった。

(比較例11) フタロシアニン系染料(アシッドブルー9)水溶液(固形分=10%)56重量部に水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子(平均粒子径:0.15μm)を含む樹脂分散液(固形分=50%、旭硝子社製、商品名:FE-3000)44重量部を添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径10μmのメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中染料(着色剤)濃度が6重量%、固形分中染料(着色剤)濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が22重量%の記録液を得た。

【0095】このようにして作製した記録液について、実施例1～9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積1cm²当たり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.4であったが、目詰まり発生までの余裕時間は10秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈

しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0096】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.3 と低いものであった。

(比較例12) フタロシアニン系染料(アシッドブルー9)水溶液(固形分 $=10\%$)48重量部に水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子(平均粒子径: $0.15\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=50\%$ 、旭硝子社製、商品名:FE-3000)19重量部と、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=30\%$ 、高松油脂社製、商品名:A-215G)32重量部とを添加し、攪拌して均一に混合させた。その後、この混合液を孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにてろ過して、ゴミ及び粗大粒子を除去し、記録液中染料(着色剤)濃度が5重量%、固形分中染料(着色剤)濃度が20重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が19重量%の記録液を得た。

【0097】このようにして作製した記録液について、実施例1~9と同様に、光学濃度測定、目詰まり発生までの余裕時間測定、及び市販インクジェットプリンターによる普通紙上への印字テストを実施した。その結果、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 1.4 であったが、目詰まり発生までの余裕時間は22秒と短いものであった。また、市販のインクジェットプリンターを用いて印字テストを実施した結果、目詰まりが発生し、水で希釈しない記録液の原液を安定に吐出することはできなかった。

【0098】また、この記録液を蒸留水で4倍に希釈したところ、市販のインクジェットプリンターで吐出可能になったが、画像面積 1 cm^2 当たり 0.9 mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は 0.3 と低いものであった。

(比較例13~17) 水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子を含む樹脂分散液の代わりに、それぞれ、比較例2~6に用いた樹脂分散液を使用したことを除いて、比較例11と同様に記録液を作製し、試験

を行ったところ、1種類の樹脂微粒子のみを用いる組合せでは、いずれの場合も、高光学濃度と目詰まり防止との両立は不可能であった。

(比較例18) 水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子を含む樹脂分散液(高松油脂社製、商品名:A-215G)の代わりに、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=25\%$ 、高松油脂社製、商品名:A-115G)を使用したことを除いて、比較例12と同様に記録液を作製し、試験を行ったところ、高光学濃度と目詰まり防止との両立は不可能であった。

(比較例19) 水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子を含む樹脂分散液の代わりに、水及び変性スチレン-ブタジエン共重合体樹脂微粒子(平均粒子径: $0.19\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=48.5\%$ 、住化エイビーエス・ラテックス社製、商品名:SN-335)を使用したことを除いて、比較例12と同様に記録液を作製し、試験を行ったところ、高光学濃度と目詰まり防止との両立は不可能であった。

(比較例20) 水及びフルオロオレフィンとビニルエーテルの乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子を含む樹脂分散液の代わりに、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=30\%$ 、高松油脂社製、商品名:A-215G)を、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子を含む樹脂分散液(高松油脂社製、商品名:A-215G)の代わりに、水及び側鎖にカルボキシル基が付加された変性ポリエステル樹脂微粒子(平均粒子径: $0.1\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$)を含む樹脂分散液(固形分 $=25\%$ 、高松油脂社製、商品名:A-115G)をそれぞれ使用したことを除いて、比較例12と同様に記録液を作製し、試験を行ったところ、高光学濃度と目詰まり防止との両立は不可能であった。

【0099】

【発明の効果】本発明は、3種以上の樹脂微粒子を含有するので、高い画像濃度を有し、記録紙上でのしみや浸透のない耐水性に優れた画像を提供することが可能で、且つ吐出安定性に優れた記録液を提供することができる。

【0100】また、本発明は、上記利点を有する画像記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 諏訪部 恭史

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ

クなかい 富士ゼロックス株式会社内

05